

手続補正書

(法第11条の規定による補正)



特許庁審査官 今井 拓也 殿

1. 国際出願の表示 PCT / JP 03 / 1 6 8 1 8

2. 出 願 人

名 称 東京エレクトロン株式会社 TOKYO ELECTRON LIMITED
あて名 〒107-8481 日本国東京都港区赤坂五丁目3番6号
3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 Japan
国 籍 日本国 Japan
住 所 日本国 Japan

3. 代 理 人

氏 名 (7581)弁理士 吉武 賢次
YOSHITAKE Kenji
あて名 〒100-0005 日本国東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
富士ビル323号 協和特許法律事務所
Kyowa Patent & Law Office, Room 323, Fuji Bldg.,
2-3, Marunouchi 3-Chome, Chiyoda-Ku,
Tokyo 100-0005 Japan

4. 補正の対象 明細書・請求の範囲・図面

5. 補正の内容

(1) 明細書第3頁第4行目、第5頁第2～3行目および第12～13行目の「有機系材料膜をプラズマエッチングする」を「有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングする」と訂正する。

(2) 明細書第3頁第7行目および第14～15行目、並びに、第5頁第10～11行目および第23～24行目の「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む」を「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む」と訂正する。

(3) 明細書第3頁第18行目、第4頁第10行目、第9頁第6行目、第16頁第28行目、および第19頁第12行目の「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 」を「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 」と訂正する。

(4) 明細書第9頁第14行目の「 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 」を「 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 」と訂正する。

(5) 明細書第4頁第15行目の「ArとN₂とH₂とを含む」を「電離促進ガスとしてのArと分子性ガスとしてのN₂およびH₂とを含む」と訂正する。

(6) 明細書第4頁第16行目の「ArとNH₃とを含む」を「電離促進ガスとしてのArと分子性ガスとしてのNH₃とを含む」と訂正する。

(7) 請求の範囲第20頁第1項、第21頁第9項、および第22頁第11項において、「有機系材料膜をプラズマエッチングする」を「有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングする」と訂正し、「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む」を「 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む」と訂正する。

(8) 請求の範囲第20頁第5項の「ArとN₂とH₂とを含む」を「前記電離促進ガスとしてのArと前記分子性ガスとしてのN₂およびH₂とを含む」と訂正する。

(9) 請求の範囲第21頁第6項の「ArとNH₃とを含む」を「前記電離促進ガスとしてのArと前記分子性ガスとしてのNH₃とを含む」と訂正する。

(10) 図面第2/12頁第3図および第3/12頁第4図の「($\times 10^{16} \text{ cm}^2$)」を「(10^{16} cm^2)」と訂正する。

6. 添付書類の目録

明細書第3～5頁、第5／1頁、第9頁、第16頁および第19頁、請求の範囲第20～22頁、並びに、図面第2／12頁および第3／12頁 1通

を用いることにより電子密度すなわちプラズマ密度を均一化することが可能であることが見出された。

そこで、本発明の第1の局面によれば、平行平板型のプラズマエッチング装置を用いて基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングする方法であって、プラズマを形成するための高周波電力の周波数を40 MHz以上とし、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを用いて前記有機系材料膜をプラズマエッチングする、ことを特徴とする方法が提供される。

この方法によれば、プラズマを形成するための高周波電力の周波数を40 MHz以上と従来よりも高くすることにより、有機系材料膜のエッチングに必要なプラズマ密度を確保しつつ低い自己バイアス電圧を実現することができ、有機系材料膜を無機系材料膜に対して高エッチング選択比でエッチングすることができる。また、Ar、Xe、Krに代表される基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを用いることにより、プラズマ密度（電子密度）を低下させることなく、その分布を大幅に改善することができる。つまり、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上のガスは電離しやすいため、これを添加することにより処理ガスの電離が促進される。これにより、電界強度が低い基板の端部近傍においても処理ガスを十分に電離させることができ、処理ガスが全体的に均一に電離される結果、電子密度すなわちプラズマ密度が均一になるのである。

この方法は、具体的には、前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いて行うことができる。その場合、支持電極にプラズマを形成するための（周波数40 MHz以上の）高周波電力を印加することにより、支持電極の自己バイアス電圧が低い状態で無機系材料膜へのダメージの少ないエッチングを行うことができ

る。また、支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下の範囲であれば、支持電極に対して、基板へのイオン引き込みのための周波数500kHz～27MHzの高周波電力を印加してもよい。これにより、無機系材料膜へのダメージの少ない範囲でイオンを引き込んでエッチング性を高めることもできる。

さらに、プラズマを形成するための（周波数40MHz以上の）高周波電力を（支持電極ではなく）対向電極に印加する場合には、基板へのイオン引き込みのための（周波数500kHz～27MHzの）高周波電力を支持電極に印加することが必要である。その場合も、無機系材料膜へのダメージを少なくするために支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下となるようにする。

上記基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、および最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上のガスとしては、Ar、Xe、Krのいずれかを用いることが好ましい。特にArは、準安定状態が存在し、そこから約4eVで電離状態に遷移することができ、最大電離断面積も大きく、かつこれらの中では安価なことから最も有効である。Xe、Krも準安定状態が存在し、そこから比較的低エネルギーで電離状態に遷移することができ、最大電離断面積も大きい。具体的には、電離促進ガスとしてのArと分子性ガスとしてのN₂およびH₂とを含む処理ガスや、電離促進ガスとしてのArと分子性ガスとしてのNH₃とを含む処理ガスを用いることができる。

上記プラズマ形成用の高周波電力の周波数としては40MHz以上であればよいが、100MHzを好適に用いることができる。

次のような理由から、上記平行平板電極における支持電極と対向電極との間の距離（電極間距離）が40mm以下であることが好ましい。すなわち、パッシェンの法則（Paschen's law）より、放電開始電圧 V_s は、ガス圧力 p と電極間距離 d の積 pd がある値の時に極小値（パッシェン最小値）をとる。そして、パッシェン最小値をとる pd の値は、高周波電力の周波数が高いほど小さくなる。従って、本発明のように高周波電力の周波数が比較的大きい場合に、放電開始電圧 V_s を小さくして放電を容易にし、安定させるためには、ガス圧力 p が一定であれば、電極間距離 d を小さくする必要がある。そのため本発明では、電極間距離を40mm以下とすることが好ましい。また、電極間距離を40mm

以下とすることで、処理容器内でのガスのレジデンスタイムを短くすることができる。これにより、処理容器内から反応生成物が効率的に排出され、エッチングストップを低減することができるという効果も得られる。

同様の観点から、本発明の第2の局面によれば、基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングするための装置であって、前記基板を収容する処理容器と、前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、前記処理容器内を排気する排気系と、前記支持電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、を備え、前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置が提供される。

本発明の第2の局面によれば、さらに、基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングするための装置であって、前記基板を収容する処理容器と、前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、前記処理容器内を排気する排気系と、前記対向電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、前記支持電極に対して、イオン引き込みのための高周波電力を供給する第2の高周波電源と、を備え、前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、前記第2の高周波電源は、周波数500kHz～27MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下になるように供給し、前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明によるプラズマエッチング装置の一実施形態を示す断面図；

図 2 は、図 1 の装置の処理容器の周囲に配置されたリング磁石を模式的に示す水平断面図；

装置 15 が接続されている。

エッチングのための処理ガスとしては、 N_2 、 H_2 、 O_2 、 CO 、 NH_3 、 C_xH_y （ただし、 x 、 y は自然数）等の分子性ガスに、電離促進ガスを添加したものをを用いる。ここでいう「電離促進ガス」とは、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが 10 eV 以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ 以上のガスである。このような電離促進ガスを添加することにより、プラズマ密度（電子密度）を低下させることなく、その分布を大幅に改善することができる。

このような電離促進ガスとしては、 Ar 、 Xe 、 Kr が好適である。その中でも特に Ar が好適である。 Ar の基底状態からの電離エネルギーは 15.8 eV であり、 N_2 や H_2 等の分子性ガスと大差はないが、 Ar には 5 秒程度保持可能な準安定状態が基底状態から 11.55 eV 、 11.72 eV のエネルギーレベルの部分に存在し、その準安定状態からは、約 4 eV で電離状態に遷移することができる。また、図 3 に示すように、 Ar は最大電離断面積が $3 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ 程度であり、 N_2 や H_2 等の分子性ガスよりも大きい。したがって、処理ガスに Ar を添加することにより、処理ガスの電離を著しく促進する。 Xe 、 Kr も準安定状態が存在し、比較的低いエネルギーで電離状態に遷移することができ、また、図 4 に示すように Ar よりも最大電離断面積が大きい。同じ希ガスでも He や Ne は図 4 に示すように最大電離断面積が小さい。また、 He 、 Ne は電離エネルギーが大きい。例えば He では基底状態からの電離エネルギーが 24.6 eV である。

上記分子性ガスとしては、 N_2 と H_2 との組み合わせ、 NH_3 、これらと O_2 との組み合わせ、 N_2 と O_2 との組み合わせ、 CH_4 または C_2H_6 と O_2 との組み合わせ等を挙げることができる。これらの中では、 N_2 と H_2 との組み合わせ、および NH_3 が好ましい。したがって、処理ガスの組み合わせとしては、 Ar と N_2 と H_2 との組み合わせ、 Ar と NH_3 との組み合わせが好適である。処理ガス中の分子性ガスに対する電離促進ガスの流量比は 0.5 以上の範囲が好ましい。

このような処理ガスが、処理ガス供給装置 15 からガス供給配管 15 a、ガス導入部 16 b を介してシャワーヘッド本体 16 a 内の空間 16 c に至り、ガス吐

電力の周波数を 40 MHz 以上にすれば、有機系材料膜のエッチングに実用的なプラズマ密度 $1 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 付近において V_{dc} が 500 V 以下と無機系材料膜 43 へのダメージの小さいエッチングを行うことができる。図 8 に示すように、プラズマ形成用の高周波電力の周波数が上昇するほど、プラズマ密度の上昇にともなう自己バイアス電圧 V_{dc} の絶対値の上昇が小さくなることから、周波数が高くなるほど好ましいが、 150 MHz を超えるとプラズマの均一性が低下する傾向にあることから 150 MHz 以下であることが好ましい。実用的には 100 MHz 程度であることが好ましい。なお、自己バイアス電圧 V_{dc} の絶対値はより小さいほうが好ましく 200 V 以下であることが好ましい。

図 5 に示すように、プラズマ密度およびイオン引き込み作用を調整するために、プラズマ生成用の高周波電力とプラズマ中のイオンを引き込むための高周波電力とを重畳させることができるが、その場合には、支持電極であるテーブル 2 の自己バイアス電圧 V_{dc} の絶対値が 500 V 以下、好ましくは 200 V 以下となるようにその周波数とパワーを調整する。また、図 6 に示すように対向電極であるシャワーヘッド 16 にプラズマ形成用の 40 MHz 以上の高周波電力を印加することができ、その場合には支持電極であるテーブル 2 へのイオンを引き込むための高周波電力の印加が必須であるが、この際にも支持電極であるテーブル 2 の自己バイアス電圧 V_{dc} の絶対値が 500 V 以下、好ましくは 200 V 以下となるようにその周波数とパワーを調整する。

このようにプラズマ形成用の高周波電力の周波数が高くなって 40 MHz 以上となれば、自己バイアス電圧の絶対値が 500 V 以下と小さいので、 Ar のようなエッチング作用の大きい原子ガスを処理ガスとして用いても、そのエネルギーが小さく無機材料膜 43 をエッチングする能力はあまり高くない。むしろ、 Ar に代表される電離促進ガス、つまり、低いエネルギーで電離し、最大電離断面積が大きいガスを用いることにより電子密度すなわちプラズマ密度を均一化することが可能となる。本実施形態では、上述したように、 Ar 、 Xe 、 Kr に代表される基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが 10 eV 以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスを添加するため、処理ガスが電離しやすいものとなり、電界強度が低い基板の端部近

メント磁石を処理容器の周囲にリング状に配置してなるマルチポール状態のリング磁石を用いたが、処理空間の周囲に磁場を形成してプラズマを閉じこめることができればこれに限定されるものではない。また、このようなプラズマ閉じこめ用の周辺磁場は必ずしも必要ではなく、磁場が存在しない状態でエッチングを行ってもよい。また、処理空間に水平磁場を印加して直交電磁界中でプラズマエッチングを行ってもよい。

さらに、上記実施形態では有機系材料膜としてlow-k膜を用いたが、これに限定されることなく、多層レジストに用いられる有機系材料膜等の他の膜も適用可能である。

さらにまた、電離促進ガスとしてArを中心に説明し、他にXe、Krを例示したが、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上のガスであればこれらに限るものではない。

さらにまた、上記実施形態では無機系材料膜をマスクとして有機系材料膜をエッチングした場合について示したが、本発明は、これに限らず、無機系材料膜に対して選択的に有機系材料膜をエッチングする必要がある場合全てに適用可能である。例えば、Siウエハ等の基板上に形成されたSiO₂等の無機材料膜をエッチングする際のマスクとして用いられたレジストを除去するアッシングに本発明を適用することが可能である。つまり、アッシングは下地の無機系材料膜を極力エッチングすることなく、有機系材料膜であるレジスト膜を選択的に効率良く除去する必要があることから、本発明をアッシングに適用することにより、良好なアッシング特性を得ることができる。

さらにまた、上記実施形態では基板として半導体ウエハを用いた場合について示したが、これに限らず他の基板上に形成された有機系材料膜のプラズマエッチングにも本発明を適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 平行平板型のプラズマエッチング装置を用いて基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングする方法であって、

プラズマを形成するための高周波電力の周波数を40 MHz以上とし、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを用いて前記有機系材料膜をプラズマエッチングする、ことを特徴とする方法。

2. 前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いると共に、

前記支持電極に対して、前記プラズマを形成するための高周波電力を印加する、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 前記支持電極に対して更に、イオン引き込みのための周波数500 kHz～27 MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500 V以下になるように印加する、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

4. 前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いると共に、

前記対向電極に対して、前記プラズマを形成するための高周波電力を印加し、
前記支持電極に対して、イオン引き込みのための周波数500 kHz～27 MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500 V以下になるように印加する、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. (補正後) 前記処理ガスは、前記電離促進ガスとしてのArと前記分子性

ガスとしての N_2 および H_2 とを含む、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

6. (補正後) 前記処理ガスは、前記電離促進ガスとしてのArと前記分子性ガスとしての NH_3 とを含む、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

7. 前記プラズマを形成するための高周波電力の周波数は100MHzである、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

8. 前記平行平板電極における前記支持電極と前記対向電極との間の距離が40mm以下であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

9. (補正後) 基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングするための装置であって、

前記基板を収容する処理容器と、

前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、

前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、

前記処理容器内を排気する排気系と、

前記支持電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、

を備え、

前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、

前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置。

10. 前記支持電極に対して、イオン引き込みのための周波数500kHz～27MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が50

0 V以下になるように供給する第2の高周波電源をさらに備えた、ことを特徴とする請求項9に記載の装置。

11. (補正後) 基板上の有機系材料膜を無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングするための装置であって、

前記基板を収容する処理容器と、

前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、

前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、

前記処理容器内を排気する排気系と、

前記対向電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、

前記支持電極に対して、イオン引き込みのための高周波電力を供給する第2の高周波電源と、

を備え、

前記第1の高周波電源は、周波数40 MHz以上の高周波電力を供給し、

前記第2の高周波電源は、周波数500 kHz～27 MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500 V以下になるように供給し、

前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 以上の電離促進ガスと、分子性ガスとを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置。

12. 前記第1の高周波電源が供給する高周波電力の周波数は100 MHzである、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。

13. 前記平行平板電極における前記支持電極と前記対向電極との間の距離が40 mm以下である、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。

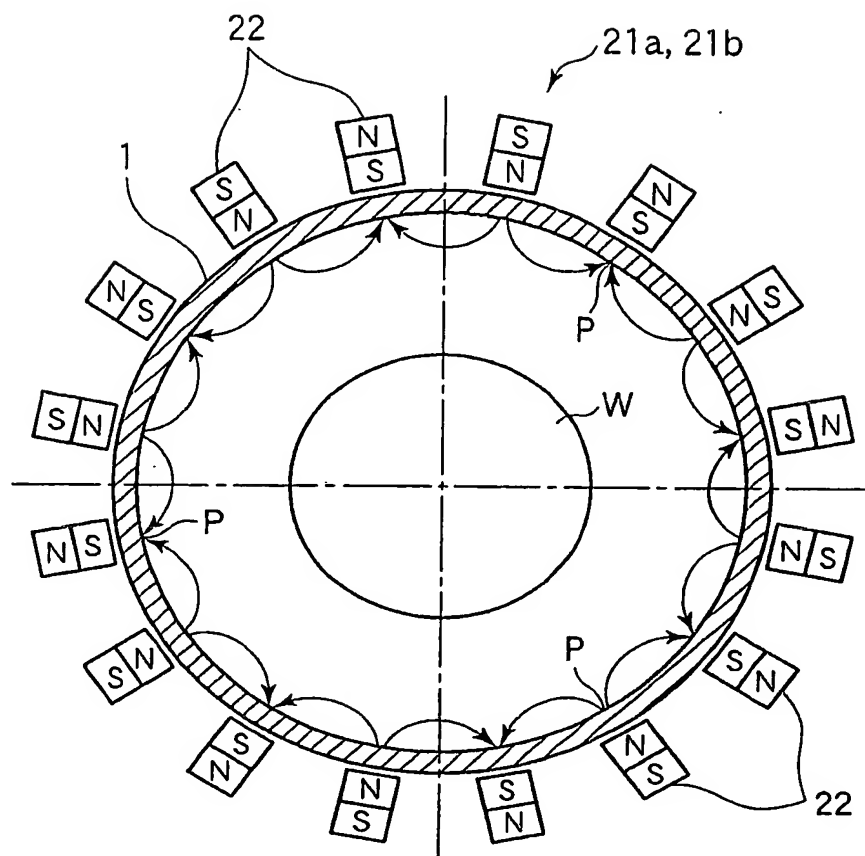


FIG. 2

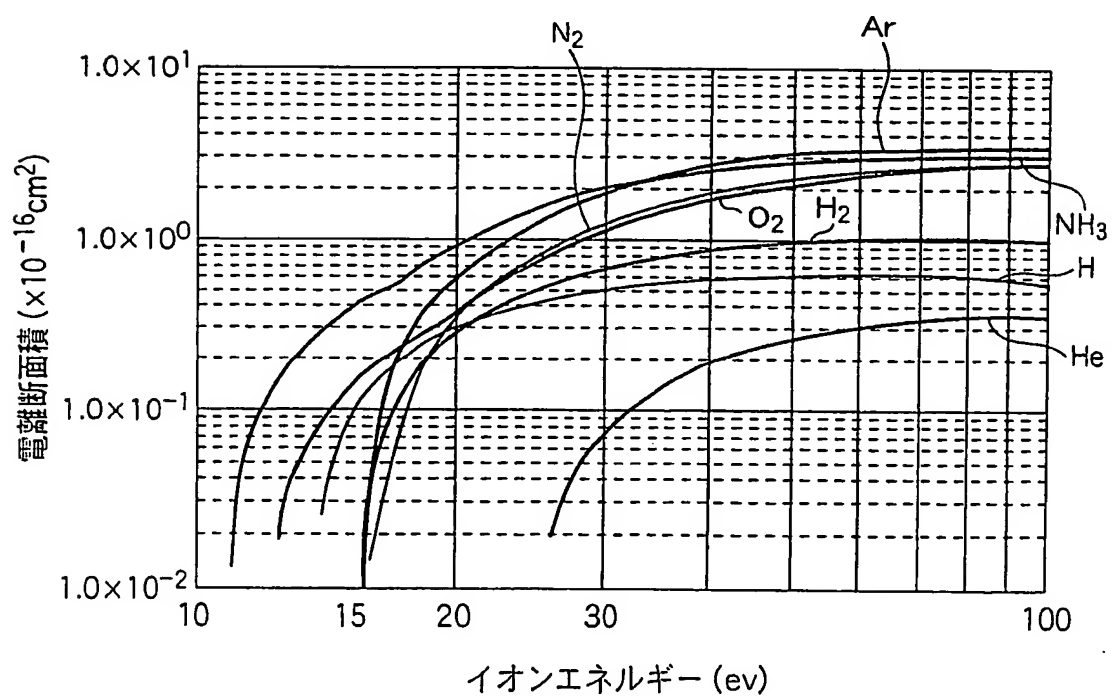


FIG. 3

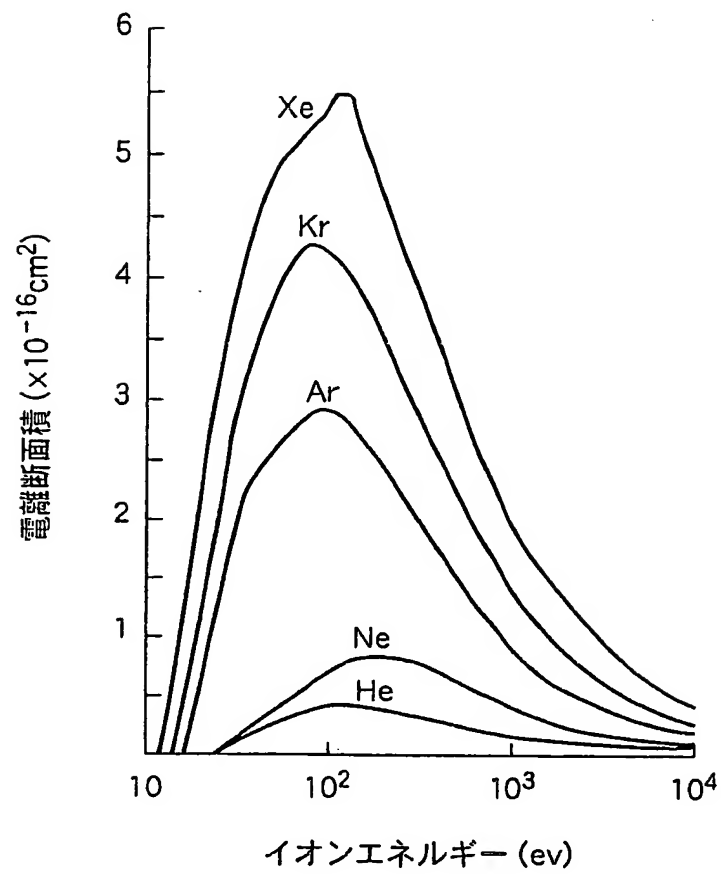


FIG. 4

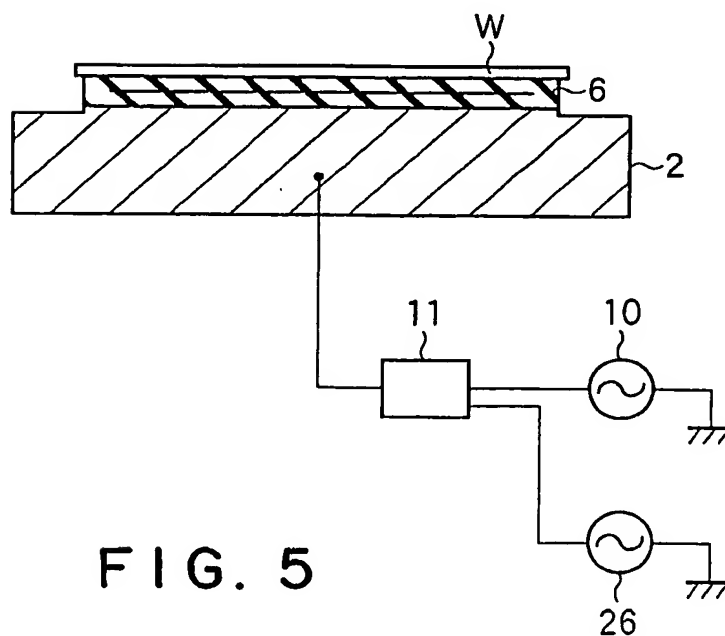


FIG. 5